

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 2/00, 220/06, 220/56	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/15971 (43) 国際公開日 1994年7月21日(21.07.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01772 (22) 国際出願日 1993年12月6日(06. 12. 93) (30) 優先権データ 特願平 5/23728 1993年1月18日(18. 01. 93) JP (71) 出願人 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP) (72) 発明者 住谷 隆(SUMIYA, Takashi) 伊達雅志(DATE, Masashi) 田中健治(TANAKA, Kenji) 〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.) 〒530 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka, (JP) (81) 指定国 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING WATER-ABSORBENT RESIN (54) 発明の名称 吸水性樹脂の製造法 (57) Abstract A process for producing a water-absorbent solid resin by polymerizing a monomer mainly comprising an acrylic acid salt and/or acrylic acid containing dimer acid in an amount of 0.5 wt.% or less and a cross-linking monomer in water, neutralizing the product if necessary, and drying the resultant hydrous polymer by heating. The obtained resin is reduced in the content of residual monomers and water-soluble components as compared with those produced by the conventional processes. Because of the reduced residual monomer content, this resin is highly safe even when used as the article in contact with the human body, such as paper diaper or sanitary napkin.		

(57) 要約

ダイマー酸含量が0.5重量%以下のアクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥する固体状吸水性樹脂の製造法であり、従来の吸水性樹脂の製造法に比べ、残存モノマー含量および水可溶性成分量が低減された吸水性樹脂が得られる。残存モノマー含量が少ないので、紙おむつや生理用ナプキンなどの人体に接する用途に使用しても安全性の高い吸水性樹脂を得ることが出来る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
CA	カナダ	CN	ギニア	ML	マリ	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン			VN	ベトナム

明 細 書

吸水性樹脂の製造法

5 技術分野

本発明は吸水性樹脂の製造法に関する。更に詳しくは、残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法に関する。

背景技術

10 アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥して得られる固体状吸水性樹脂は、従来より例えば紙おむつや、生理用ナプキンなど吸水性樹脂が直接あるいは間接的に人体の皮膚に接触する用途などにも広く応用されている。アクリル酸系のモノ
15 マーは皮膚への刺激性が強く、吸水性樹脂中にこれらのモノマーが比較的多量に残ると、人体の皮膚に接する用途などに使用される場合には、安全性の観点から問題がある。

従来、アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる
20 含水重合体を加熱乾燥して得られる固体状吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減する方法として、重合後に還元性物質を添加・混合する方法（特開平 1－6 2 3 1 7）、吸水性樹脂粉末に還元性物質の水溶液を混合して加熱処理する方法（特開平 4－1 0 6 1 0 8）、重合後に過酸化
物および／またはアゾ化合物を添加・混合する方法（特開平 1－1 0 3
25 6 4 4）、吸水性樹脂粉末にラジカル重合開始剤の水溶液を散布し加熱する方法（特開昭 6 4－2 4 8 0 8）などが提案されている。

しかしながら、これらの方法では、残存モノマーは低減されるものの、加熱乾燥時に発生する過剰のラジカルによる主鎖ポリマーの切断や架橋点の切断などの副反応を引き起こすことがある。その結果、分子量の低下による得られた吸水性樹脂の吸収性能の低下や水可溶性成分量の増加という問題を生じる。

更に、吸水機能を発現させる成分としては原理的に不必要な成分である、還元性物質、過酸化物、アゾ化合物などの化合物を使用するため、製品中にこれらの化合物あるいはこれらの分解生成物が残存するという問題があり、使用する化合物の種類によっては安全性が問題となる場合がある。

本発明者らは上記問題点に鑑み、吸水性樹脂成分としては本来不必要な化合物を使用せずに、吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減させる方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は吸水性樹脂成分としては本来不必要な化合物を使用せずに、吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減し得る吸水性樹脂の製造法を提供することを目的とする。

発明の開示

すなわち本発明は、アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる含水重合体を加熱乾燥して固体状の吸水性樹脂を製造する方法において、アクリル酸塩および／またはアクリル酸単量体中のダイマー酸含量が0.5重量%以下の単量体を使用することからなる残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法に関するものである。

図面の簡単な説明

第1図は実施例1および比較例1における単量体（原料アクリル酸）中のダイマー酸含量を示す液体クロマトグラフィーのチャートである。

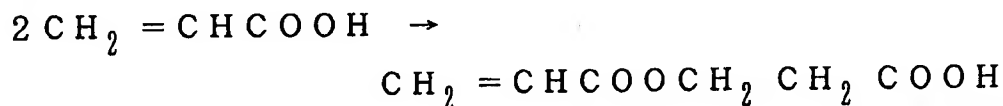
第2図は実施例1および比較例1における得られた吸水性樹脂中の残存アクリル酸モノマー含量を示す液体クロマトグラフィーのチャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明においてアクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体中のダイマー酸含量は重量基準で0.5%以下、好ましくは0.35%以下、更に好ましくは0.3%以下である。ダイマー酸含量が0.5重量%を超えると、吸水性樹脂中の残存モノマー含量が極端に増大し、安全性の点で問題となる。特に、吸水性樹脂が直接あるいは間接的に皮膚と接触する用途、例えば衛生用品（生理用ナプキンや子供用および大人用紙おむつなど）の吸収剤として使用される場合には、吸水性樹脂中の残存モノマー含量を低減することは重要である。

ここでダイマー酸含量とは、後述する液体クロマトグラフィーを用いる方法で測定した値である。

本発明においてダイマー酸とは、次式に示されるような2分子のアクリル酸が付加反応して生成する二量体のことである。言い換えればアクリル酸のダイマーをここではダイマー酸と称している。



このダイマー酸はアクリル酸モノマー製造時に生成するが、通常蒸留操作などにより大部分が除去される。しかし、アクリル酸またはアクリル酸とアクリル酸塩の混合単量体を保存している期間中にダイマー酸が次第に生成し、保存条件や気温（特に夏場）によっては数重量%オーダー

ーのダイマー酸含量にまで達することがある。ダイマー酸は重合性二重結合を有していることから、重合によりアクリル酸塩および／またはアクリル酸などの単量体と共重合して主鎖ポリマーに組み込まれてしまい、重合後の段階では特に大きな問題となることは少なく、見過ごされている。

やっかいなことは、いったん主鎖ポリマーに組み込まれたダイマー酸が、含水重合体を加熱乾燥する際の熱により分解して再びアクリル酸を生成し、これが乾燥製品中の残存モノマーとして残留することである。さらに、ダイマー酸の分解によるアクリル酸の生成は、加熱乾燥して得られた樹脂の表面を、重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも2個有する架橋剤により加熱して表面を架橋する際にも発生する。

本発明においてアクリル酸の塩としては、そのアルカリ金属塩（ナトリウム、カリウムなどの塩）、アンモニウム塩、アミン塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキル基の炭素数の合計が1～12のアルキルアミン塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノール基の炭素数の合計が1～12のアルカノールアミンの塩）およびこれらの二種以上が挙げられる。これらの内で好ましいものは、ナトリウム塩およびカリウム塩である。

本発明においてアクリル酸とアクリル酸塩との混合単量体を用いる場合、アクリル酸塩とアクリル酸の比率は通常50～90：10～50モル％、好ましくは60～85：15～40モル％である。アクリル酸塩の比率が50モル％未満の場合、得られる含水重合体の粘着性が大きく、そのため吸水性樹脂を作業性よく加熱乾燥し難い。一方90モル％を超えると、得られる吸水性樹脂のpHがアルカリ性となり人体の皮膚に対する安全性の点で好ましくない。

本発明において単量体としてアクリル酸を用いる場合、重合後に含水

重合体をアルカリ性物質で部分中和するのが通常である。この中和に使用されるアルカリ性物質としては、アルカリ金属化合物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アルカリ金属炭酸塩（炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど）、アンモニア、アミン化合物（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキル基の炭素数の合計が1～12のアルキルアミン；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノール基の炭素数の合計が1～12のアルカノールアミンなど）およびこれらの二種以上が挙げられ、中和度は通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%である。中和度が50モル%未満の場合、得られる含水重合体の粘着性が大きく、そのため吸水性樹脂を作業性よく加熱乾燥し難い。90モル%を超えると、得られる吸水性樹脂のpHがアルカリ性となり人体の皮膚に対する安全性の点で好ましくない。

本発明において吸水性樹脂の吸水ゲルの強度向上のため、前記単量体と共に架橋性単量体を用いることができる。該架橋性単量体としては、（1）少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物および（2）少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ前記単量体（例えばアクリル酸のカルボキシル基）と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

上記（1）の化合物の例としては下記のものが挙げられる。

①ビス（メタ）アクリルアミド：

アルキレン基の炭素数が1～6のN，N'-アルキレンビス（メタ）アクリルアミドたとえばN，N'-メチレンビスアクリルアミド。

尚、ここにおいて“（メタ）アクリル…”とは、“アクリル…”または“メタクリル…”を意味する。以下についても同様である。

②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル：

ポリオール類 [エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど] のジ- またはトリ- (メタ) アクリル酸エステル :

5 不飽和ポリエステル [上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる] およびジ- またはトリ- (メタ) アクリル酸エステル [ポリエポキシドと (メタ) アクリル酸との反応によって得られる] など。

③カルバミルエステル :

10 ポリイソシアネート [例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られるNCO基含有プレポリマーなど] とヒドロキシエチル (メタ) アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジまたはポリビニル化合物 :

15 ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオール類のジ- またはポリ- (メタ) アリルエーテル :

20 ポリオール類 [例えば、アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など] のジ- またはポリ- (メタ) アリルエーテル、例えばポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびアリル化デンプン、アリル化セルロース。

⑥ポリカルボン酸のジ- またはポリ- アリルエステル :

ジアリルフタレート、ジアリルアジペートなど。

25 ⑦不飽和モノ- またはポリ- カルボン酸とポリオールのモノ (メタ) アリルエーテルとのエステル :

ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの (メタ) アクリル酸エ

ステルなど。

⑧アリロキシアルカン類：

テトラアリロキシエタン、ネオペンチルグリコールトリアリルエーテルなど。

5 前記（２）の化合物の例としては、（メタ）アクリル酸および／またはその他の共重合性単量体と反応性の基、たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基と反応性の基（ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基など）を含むエチレン性不飽和化合物が挙げられる。具体的には非イオン性基含有不飽和化合物たとえばヒドロキシル基含有不飽和化合物
10 [N-メチロール（メタ）アクリルアミドなど] およびエポキシ基含有不飽和化合物 [グリシジル（メタ）アクリレートなど] ならびにカチオン性基含有不飽和化合物、たとえば４級アンモニウム塩基含有不飽和化合物 [N, N, N-トリメチル-N-（メタ）アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-（メタ）ア
15 クリロキシエチルアンモニウムクロライドなど]、および３級アミノ基含有不飽和化合物 [(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなど] などが挙げられる。

これらの架橋性単量体のうちで好ましいものは、前記（１）の架橋性単量体であり、更に好ましいものはビス（メタ）アクリルアミド、ポリ
20 オール類と不飽和モノカルボン酸とのジ- またはポリ- エステルおよびアリロキシアルカンであり、特に好ましいものはN, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラアリロキシエタンおよびネオペンチルグリコールジアリルエーテルである。

25 架橋性単量体の量は、単量体および架橋性単量体の合計重量に対して通常 0.001～10重量%、好ましくは 0.01～5重量%、更に好

ましくは0.05～2重量%である。架橋性単量体の量が0.001重量%未満では、得られる吸水性樹脂は吸水後のゲルの強度が小さくゾル状になる恐れがある。一方10重量%を超えると逆にゲルの強度が過大となり吸収性能が低下する傾向がある。

5 アクリル酸塩および／またはアクリル酸からなる単量体と共に必要によりその他の重合性単量体を併用することができ、かかる単量体としては、例えば不飽和モノまたはポリカルボン酸〔メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸など〕、スルホン酸基を含有する単量体〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、
10 ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸などの脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸；（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピルなどの（メタ）アクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの（メタ）アクリルアミドスルホン酸など〕、リン酸基を含有する重合性単量体〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェートなど〕、アルキル基の炭素数の合計が1
15 ～8の不飽和カルボン酸のアルキルエステル〔メチルメタクリレートなど〕、（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体、酢酸ビニルなどが挙げられる。

20 その他の単量体の全単量体に対する量は、重量基準で通常0～30%、好ましくは0～20%である。その他の単量体の量が30重量%を超えると、得られる吸水性樹脂の吸収性能が低下する。

 アクリル酸塩および／またはアクリル酸からなる単量体および必要によりその他の重合性単量体と共に、必要により多糖類をグラフトあるいは併用することができる。多糖類としては、例えばデンプン〔小麦デンプンなどの生デンプン；酸化デンプン、アルキルエーテル化デンプン、
25 〕

オキシアルキル化デンプンなどの加工デンプンなど]、セルロース[木材、葉、茎、種子毛などから得られるセルロース；アルキルエーテル化セルロース、有機酸エステル化セルロース、酸化セルロース、ヒドロキシアルキルエーテル化セルロースなどの加工セルロースなど]等が挙げられる。多糖類の量は全単量体量に対して、通常0～30重量%、好ましくは0～20重量%である。多糖類の量が30重量%を超えると、吸収性能が低下する。

本発明において重合は水溶媒中で実施されるが、必要により水溶性の有機溶剤を併用してもよく、例えば、低級アルコール（メタノール、エタノールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の量は全溶媒量に対して通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

本発明における重合方法は、従来から知られている方法でよく、例えばラジカル重合触媒を用いた水溶液重合法、逆相懸濁重合法などが挙げられる。また、放射線、電子線、紫外線などを照射する重合方法をとることもできる。

ラジカル重合触媒を用いる方法（例えば水溶液重合法、逆相懸濁重合法など）において、重合触媒の例としては、アゾ化合物[アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライドなど]、無機過酸化物[過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど]、有機過酸化物[過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシドなど]およびレドックス触媒[アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの酸化

剤の組合せよりなるもの」およびこれらの２種以上が挙げられる。

この重合触媒の量は通常の場合と同じでよく、例えば全重合性単量体および架橋性単量体の合計重量に基づいて通常 0.0001～5 重量%、好ましくは 0.0005～1 重量%である。

5 その他の重合条件（重合濃度、重合開始温度、重合時間、熟成温度など）についても従来から公知の条件でよい。例えば、重合濃度は通常 10～80 重量%、好ましくは 15～70 重量%、更に好ましくは 20～50 重量%である。

10 本発明において含水重合体中の溶媒は加熱乾燥により除去される。加熱乾燥する温度は通常 110～230℃、好ましくは 120～200℃、更に好ましくは 120～180℃である。乾燥温度が 110℃未満の場合、加熱乾燥する際の熱によりダイマー酸が分解して再びアクリル酸を生成することは少ないが、乾燥に時間がかかりすぎて非効率的である。一方、乾燥温度が 230℃を越えると、樹脂の劣化や熱分解を生じて吸
15 収性能が低下する。更に、ダイマー酸の急速な分解により、たとえ乾燥時間を短くしても残存モノマー含量が増大するおそれがある。

20 なお乾燥中の温度は必ずしも一定に保つ必要はなく、含水重合体中の含水率が高い乾燥前半を高温（例えば、180～200℃）で処理し、含水率が少なくなった乾燥後期を比較的低い温度（例えば、130～150℃）で処理することも可能である。

乾燥時間は、含水重合体中の溶媒含量、乾燥温度、乾燥方法によって任意に選ぶことができ特に限定はないが、通常 1～120 分、好ましくは 3～60 分、更に好ましくは 3～45 分である。高温で乾燥する場合、乾燥時間が短いほど好ましい。

25 乾燥の方法は公知の方法でよく、例えば含水重合体を、必要により細かく碎断した後、多孔板、金網、平板、ベルトなどの上に積層して熱風

乾燥する方法、ロータリーキルンや流動乾燥機等により被乾燥物を流動させて熱風乾燥する方法、熱板もしくは熱ローラーの表面に含水重合体を薄膜状に接触させて加熱乾燥する方法、加熱減圧乾燥する方法、赤外線やマイクロウェーブにより乾燥する方法などが挙げられる。乾燥時間を短くするために、これら方法を２種以上組み合わせてもよい。

本発明を実施する上で好ましい乾燥の方法は、含水重合体を多孔板、金網、平板、ベルトなどの上に積層して熱風乾燥する方法、ロータリーキルンや流動乾燥機等により被乾燥物を流動させて熱風乾燥する方法などの熱風乾燥方式である。

なお、加熱乾燥して得られる固体状の吸水性樹脂は必ずしも絶乾状態である必要はなく、固体として取り扱うのに支障のない程度の水分（例えば、水分含量 0.5 ～ 10 重量％）を含有していてもよい。

本発明において、加熱乾燥後、必要により粉碎・粒度調整して得られた固体状の吸水性樹脂の表面を、重合体中の官能基と反応しうる基を少なくとも２個有する架橋剤を用いて、通常の方法により加熱して、その表面を架橋せしめることによりさらに高いゲル強度と改質された吸収特性を有する吸水性樹脂を製造することができる。該加熱表面架橋に用いられる架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリグリシジル化合物；グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオール化合物；エチレンジアミン、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂などのポリアミン化合物などが挙げられる。これらのうち好ましい架橋剤は、ポリグリシジル化合物、ポリオール化合物およびポリアミン化合物である。

これらの表面用架橋剤の使用量は、吸水性樹脂粒子の大きさや架橋剤

の種類などによっても変わるが、通常、吸水性樹脂に対して0.001
～5重量%程度が好ましい。

このようにして得られる吸水性樹脂の残存モノマー含量は通常500
ppm以下であり、さらに好ましい条件の選択により残存モノマー含量
5 は400ppm以下となる。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明
はこれらに限定されるものではない。

ダイマー酸含量、残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量は
下記の方法により測定した。以下特に定めない限り、%は重量%を示す。

10 ダイマー酸含量：1リットルのメスフラスコに原料アクリル酸1.0
0gを入れ、蒸留水を加えて1リットルとし、測定試料とする。該試料
を高速液体クロマトフィー〔“Hi-Sep LC”、(株)島津製作所
製〕に注入してダイマー酸のピーク面積を求める。別に既知濃度のダイ
マー酸水溶液から検量線（ダイマー酸量とピーク面積との関係グラフ）
15 を作成し、この検量線から単量体中のダイマー酸含量を求める。

測定条件

カラム : “SCR-101H、0.3MX7.9マル”
 ((株) 島津製作所製)

20 展開溶媒 : 0.015% H_3PO_3 精製水溶液

流速 : 0.5 ml/min

サンプル注入量 : 100 μ l

検出器 : 紫外線検出器、波長195nm

25 残存モノマー含量：300mlのビーカーに吸水性樹脂組成物1.0
gを入れ、更に0.9%食塩水249.0gを加えて3時間攪拌する。
ろ紙で抽出後のゲルをろ別した後のろ液を測定試料とする。試料溶液を

高速液体クロマトグラフィーに注入して残存モノマーのピーク面積を求める。別に既知濃度のアクリル酸モノマー水溶液から検量線（モノマー量とピーク面積との関係グラフ）を作成し、この検量線から残存モノマー含量を求める。測定条件はダイマー酸含量の場合と同じ。

5 吸収量：250メッシュのナイロンネット製ティーバッグに吸水性樹脂組成物1.0gを入れ、0.9%食塩水中に1時間浸して吸収させ、15分間水切りを行った後、増加重量を測定し、この値を吸収量とした。

水可溶性成分量：特開昭62-54751号公報明細書第23頁左上欄4行～第24頁右下欄15行（対応米国特許第4,654,039号
10 特許公報第21欄6行～第23欄50行）に記載の方法により、3時間抽出後の水可溶性成分量を測定した。

実施例 1

温度計および窒素ガス導入管付きの反応容器にダイマー酸含量が0.18
15 %のアクリル酸100gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gと脱イオン水300gを仕込み、攪拌しながら内容物の温度を10℃に保った。内容物に窒素ガスを通入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素0.005g、アスコルビン酸0.0025g および2,2'-アゾビス（アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.1gを添加して重合を開始させた。約5時間
20 重合することにより得られた含水重合体を目皿付きのエクストルーダーで混練しながら35%の水酸化ナトリウム水溶液116gを添加してアクリル酸の73モル%を中和すると同時に1cm³以下の小片に碎断した。この中和された含水重合体を金網の上に厚さ2cm程度に積層して140～150℃で45分間熱風乾燥した。得られた乾燥物を、20～100メッシュの粒度に
25 粉砕し本発明の吸水性樹脂組成物（1）を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。ま

た、ダイマー酸含量および残存モノマー含量を示す液体クロマトフィー
のチャートをそれぞれ第1図および第2図に示す。尚、第1図において
1はアクリル酸のピーク、2はダイマー酸のピークを示しており、また、
ピーク上方の数値はそのピークのリテンションタイム (m i n) を表示
5 したものである。

実施例2～4

実施例1において、単量体中のダイマー酸含量を表1に示す量に変化
させる以外は実施例1と同様にして本発明の吸水性樹脂組成物(2)～
(4)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成
10 分量を測定した結果を表1に示す。

実施例5

実施例1と同様にして得られた中和された含水重合体を、190℃に加
熱したドラムドライヤー表面に薄膜状に延伸して5分間乾燥した。得ら
れた乾燥物を20～100メッシュの粒度に粉碎し本発明の吸水性樹脂組成
15 物(5)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性
分量を測定した結果を表1に示す。

実施例6

実施例1と同様にして得られた樹脂組成物100gの粒子表面に、エチレ
ングリコールジグルシジルエーテルの10%水溶液3gを均一にスプレー添
20 加し、140℃で20分間加熱処理して表面架橋された吸水性樹脂組成物
(6)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成
分量を測定した結果を表1に示す。

尚、表面架橋することにより、加圧下での吸収量、加圧下での吸収速
度の優れた吸水性樹脂を得ることができる。

実施例7

容量1リットルのステンレス製反応容器にアクリル酸ナトリウム78g

とアクリル酸22gを仕込んだ。この単量体中のダイマー酸含量は0.18%であった。更にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gおよび脱イオン水186gを仕込み、攪拌・混合しながら内容物の温度を10℃に保った。内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素0.005g、アスコルビン酸0.0025g および2,2'-アゾビス（アミジノプロパン）ハイドロクロライド0.2gを添加して重合を開始させた。約5時間重合することにより得られた含水重合体をゲル碎断機（朋来鉄工（株）製）を用いて1cm³以下の小片に碎断した後、金網の上に厚さ約2cmに積層して140～150℃で45分間熱風乾燥した。得られた乾燥物を、20～100メッシュの粒度に粉碎し本発明の吸水性樹脂組成物（7）を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

实施例 8

200ml のフラスコ中で、アクリル酸32.7g、脱イオン水39.3gを仕込み、20～30℃に冷却しながら48%水酸化ナトリウム水溶液28.0gを攪拌下に徐々に滴下してアクリル酸の74モル%を中和した後、ダイマー酸含量をチェックしたところ0.18%であった。この単量体水溶液にN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.033gを溶解し、次に、過硫酸カリウム0.1gを加えて室温で溶解した後、窒素ガスを流入することにより溶液中の溶存酸素量を1ppm以下とした。

還流冷却器を取り付けた１リットルのフラスコにn-ヘキサン400gを仕込み、ソルビタンモノステアレート5gを溶解させた後、窒素ガスを流入することにより溶液中の溶存酸素量を1 ppm 以下とした。次いで、温浴により温度を約60℃に保持し、攪拌しながら、前述の過硫酸カリウムを含有した重合性単量体水溶液を滴下して約3時間重合を行い、更に2時間熟成した。その後重合分散液から含水重合体をろ別し、さらに遠心脱

水機でn-ヘキサンを除去してパール状の含水重合体を得た。この含水重合体を140～150℃で40分間熱風乾燥することにより本発明の吸水性樹脂組成物(8)を得た。この樹脂の残存モノマー含量、吸収量および水可溶性成分量を測定した結果を表1に示す。

5 比較例 1

実施例1において、ダイマー酸含量が0.77%の単量体を使用する以外は実施例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(A)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。また、ダイマー酸含量および残存モノマー含量を示す液体クロマトグラフィーのチャートを第1図および

10 比較例 2

比較例1において、中和された含水重合体に重亜硫酸ソーダ0.8gを水10gに溶解した水溶液を添加する以外は比較例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(B)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

15 比較例 3

実施例1において、ダイマー酸含量が0.93%の単量体を使用し、更に中和された含水重合体に重亜硫酸ソーダ1.0gを水10gに溶解した水溶液を添加する以外は実施例1と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(C)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

20 比較例 4

実施例7において、ダイマー酸含量が0.93%の単量体を使用する以外は実施例7と同様にして比較の吸水性樹脂組成物(D)を得た。この樹脂の性能測定結果を表1に併記する。

25 比較例 5

実施例8において、ダイマー酸含量が0.86%の単量体を使用する以外

は実施例 8 と同様にして比較の吸水性樹脂組成物 (E) を得た。この樹脂の性能測定結果を表 1 に併記する。

5

10

15

20

25

表 1

		単量体中の ダイマー酸 含量 (%)	残存モノマー 含量 (p p m)	水可溶性 成分量 (%)	吸収量 (g / g)
実 施 例	1	0.18	240	3.2	59
	2	0.09	110	3.0	60
	3	0.34	340	3.5	57
	4	0.47	480	3.8	57
	5	0.18	180	3.0	61
	6	0.18	260	3.3	58
	7	0.18	390	7.3	56
	8	0.18	360	5.1	58
比 較 例	1	0.77	1020	4.2	57
	2	0.77	310	11.2	49
	3	0.93	250	16.1	47
	4	0.93	1380	8.2	55
	5	0.86	1260	6.3	57

本発明により次のような効果を有する吸水性樹脂を製造することが出来る。

①表1の結果からも明らかなように、残存モノマー含量の少ない吸水性樹脂を得ることが出来る。

5 ②従来の残存モノマー低減法のように、加熱乾燥時に主鎖ポリマーの切断や架橋点の切断などの副反応を引き起こすことがないため、吸収性能の高い吸水性樹脂を得ることが出来る。

③水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂を得ることが出来る。

④安全性の高い吸水性樹脂を得ることが出来る。

10

産業上の利用可能性

上記の効果を奏することから、本発明の製造法により得られる本発明の吸水性樹脂は、吸収性当材、衛生材料（子供用および大人用紙おむつ、生理用ナプキン、失禁用パッド等）などの人体に接する用途；青果物の鮮度保持材、肉類や魚介類のドリップ吸収材、保冷材などの食品類と接する用途；土壌保水剤や種子コーティング剤などの作物や種子と接する用途；内装建材の結露防止などの人間が触れる用途など、各種用途に有用である。

20

25

請 求 の 範 囲

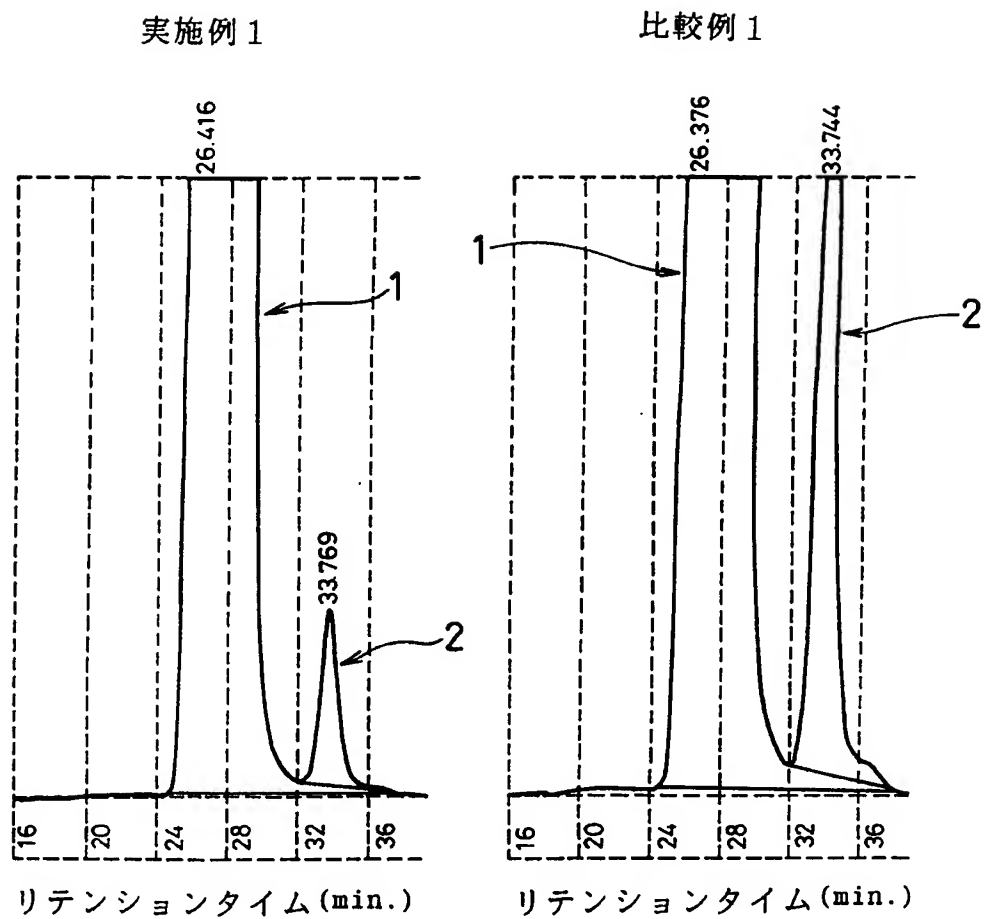
1. アクリル酸塩および／またはアクリル酸を主成分とする単量体
および架橋性単量体を水溶媒中で重合し、必要により中和して得られる
含水重合体を加熱乾燥して固体状の吸水性樹脂を製造する方法において、
5 アクリル酸塩および／またはアクリル酸単量体中のダイマー酸含量が0.
5重量％以下の単量体を使用することからなる残存モノマー含量の低減
された吸水性樹脂の製造法。

2. ダイマー酸含量が0.35重量％以下である請求の範囲第1項
10 に記載の残存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法。

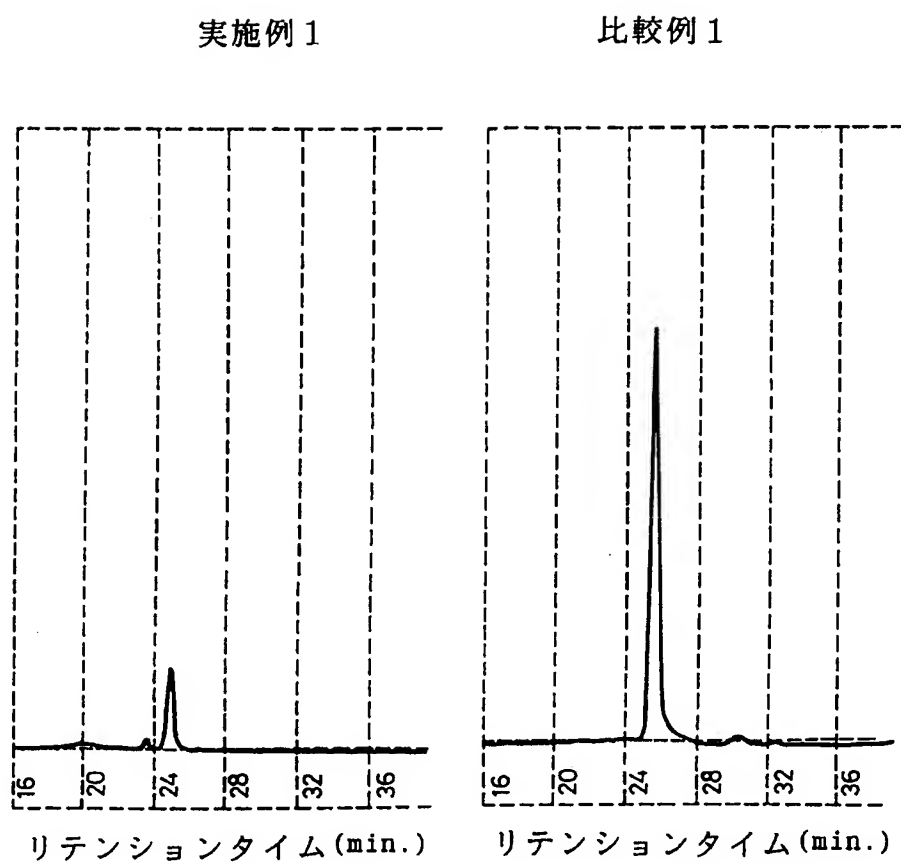
3. 含水重合体の加熱乾燥方法が、110℃～230℃の温度の熱
風で加熱乾燥する方法である請求の範囲第1項または第2項に記載の残
存モノマー含量の低減された吸水性樹脂の製造法。

4. 加熱乾燥して得られた樹脂の表面を、更に重合体中の官能基と
15 反応しうる基を少なくとも2個有する架橋剤を加えて加熱して表面架橋
する請求の範囲第1項または第2項に記載の残存モノマー含量の低減さ
れた吸水性樹脂の製造法。

5. 得られる吸水性樹脂中の残存モノマー含量が10～500ppm
20 mである請求の範囲第1項または第2項に記載の残存モノマー含量の低
減された吸水性樹脂の製造法。



第 1 図



第 2 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08F2/00, C08F220/06, C08F220/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08F2/00, C08F20/06, C08F220/06, C08F220/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 63-108013 (Shionogi & Co., Ltd.), May 12, 1988 (12. 05. 88), Claim & EP, A, 265228 & US, A, 4874830	1-5
A	JP, A, 64-26604 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), January 27, 1989 (27. 01. 89), Claim & EP, A, 289338 & US, A, 4920202	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 18, 1994 (18. 02. 94)

Date of mailing of the international search report

March 22, 1994 (22. 03. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C08F2/00, C08F220/06, C08F220/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C08F2/00, C08F20/06, C08F220/06,
C08F220/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-108013 (塩野義製薬株式会社), 12. 5月. 1988 (12. 05. 88), 特許請求の範囲 & EP, A, 265228 & US, A, 4874830	1-5
A	JP, A, 64-26604 (日本触媒化学工業株式会社), 27. 1月. 1989 (27. 01. 89), 特許請求の範囲 & EP, A, 289338 & US, A, 4920202	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日

若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 02. 94

国際調査報告の発送日

22. 03. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷口 浩行 ㊞

4 J 7 2 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線

3459